

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183849

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 11-369236

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

(72)Inventor : WAKIYA KAZUMASA
KOBAYASHI MASAICHI

(54) REMOVER FOR PHOTORESIST AND METHOD FOR REMOVING PHOTORESIST USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a remover composition for a photoresist suitable for use particularly in the production of a liquid crystal panel device and excellent in property of preventing the corrosion of a substrate with metallic wiring and an inorganic material layer as well as in ability to remove a photoresist film and a degenerated film and a method for removing a photoresist using the removing solution composition.

SOLUTION: The remover for a photoresist contains (a) hydroxylamines, (b) an aromatic hydroxy compound, (c) benzotriazole or its derivative, (d) amines each having an acid dissociation constant (pKa) of 7.5-13 in an aqueous solution at 25° C and (e) a water-soluble organic solvent and/or (f) water.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-183849

(P2001-183849A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

| | | | |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テマコード*(参考) |
| G 0 3 F 7/42 | | C 0 3 F 7/42 | 2 H 0 9 6 |
| 7/40 | 5 2 1 | 7/40 | 5 2 1 5 F 0 4 6 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 7 2 B |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

| | | | |
|----------|---------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平11-369236 | (71)出願人 | 000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (22)出願日 | 平成11年12月27日(1999. 12. 27) | (72)発明者 | 脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100098800 弁理士 長谷川 洋子 Fターム(参考) 2H096 AA25 AA26 HA11 HA30 LA03 LA07 5F046 MA02 |

(54)【発明の名称】 ホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法

(57)【要約】

【課題】 特に液晶パネル素子の製造に好適に使用される、ホトレジスト膜、変質膜の剥離性に優れるとともに、金属配線、無機材料層の両者を形成した基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液組成物、およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供する。

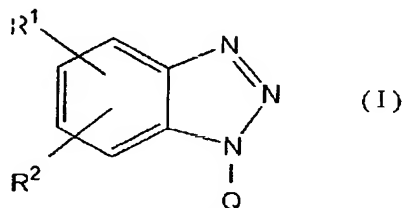
【解決手段】 (a)ヒドロキシルアミン類、(b)芳香族ヒドロキシ化合物、(c)ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、(d)25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類、並びに(e)水溶性有機溶媒および/または(f)水、を含有してなるホトレジスト用剥離液、およびこれを用いたホトレジスト剥離方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ヒドロキシルアミン類、(b) 芳香族ヒドロキシ化合物、(c) ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、(d) 25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5～13のアミン類、並びに(e) 水溶性有機溶媒および/または(f) 水、を含有してなるホトレジスト用剥離液。

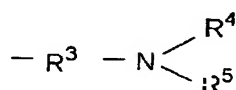
【請求項2】 (c) 成分が下記一般式(I)

【化1】



〔式中、Qは水素原子、水酸基、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10の炭化水素基(ただし、その構造中にアミド結合、エステル結合を有していてもよい)、アリール基、または下記化2〕

【化2】



(化2中、R³は炭素原子数1～6のアルキル基を示し；R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、または炭素原子数1～6のヒドロキシアルキル基若しくはアルコキシアルキル基を示す)で表される基を示し；R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10の炭化水素基、カルボキシ基、アミノ基、水酸基、シアノ基、ホルミル基、スルホニルアルキル基、またはスルホ基を示す)で表される化合物である、請求項1記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項3】 一般式(I)中、Qが水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のヒドロキシアルキル基、または水酸基である、請求項2記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項4】 (d) 成分がアルカノールアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、脂肪族アミン類、および環状アミン類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項5】 (e) 成分がジエチレングリコールモノアルキルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、およびジメチルスルホキシドの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項6】 剥離液全量中に、(a) 成分が2～30重量%、(b) 成分が0.5～20重量%、(c) 成分が0.01～20重量%、(d) 成分が2～80重量%配合されてなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の

ホトレジスト用剥離液。

【請求項7】 剥離液全量中に、(e) 成分が15～80重量%配合されてなる、請求項6記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項8】 金属配線と無機材料層とが形成された基板上に設けられたホトレジストの剥離のための、請求項1～7のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液の使用。

【請求項9】 (I) 基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、および(V) エッチング工程後のホトレジストパターンを、請求項1～7のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含む、ホトレジスト剥離方法。

【請求項10】 金属配線と無機材料層とが形成された基板を用いる、請求項9記載のホトレジスト剥離方法。

【請求項11】 (I) 基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、および(VI) プラズマアッシング後の変質膜を、請求項1～7のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含む、ホトレジスト剥離方法。

【請求項12】 金属配線と無機材料層とが形成された基板を用いる、請求項11記載のホトレジスト剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、ホトレジスト膜および変質膜両者の剥離性に優れ、基板への防食性に優れたホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に蒸着等により形成されたネサ膜等の導電性金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を剥離液で除去して製造される。

【0003】上記ホトレジスト層を剥離する剥離液として、近年、アルカノールアミン類を用いたレジスト剥離液組成物が用いられてきた（特開昭62-49355号公報、特開昭63-208043号公報、等）。

【0004】しかしながら今日の半導体デバイスや液晶デバイスの製造工程においては、上記方法のほかに、ホトレジスト層がドライエッチング、アッシング、イオン注入等に従事したホトレジスト膜を剥離することも必要となってきた。これらの処理により、処理後のホトレジスト膜は変質膜となる。近年、これらの処理条件はより厳しくなり、変質膜は有機膜から無機物的性質を有する膜になってきているため、アルカノールアミン類を用いた従来の剥離液は、この変質膜の剥離性に不十分となっている。

【0005】これに対して、最近、より変質膜の剥離性に優れたホトレジスト用剥離液としてヒドロキシルアミン類を含むレジスト用剥離液組成物が提案されている。

【0006】加えて、現在のホトリソグラフィ技術において、ホトレジスト膜を剥離する技術は、パターンの微細化、基板の多層化の進行、基板表面に形成される材質の変化に対応し、より厳しい条件を満たすものが要求されるようになってきている。

【0007】特に液晶表示素子製造においては、金属配線と、アニール処理されたポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等の無機材料層とが形成された基板を用いることから、これら金属配線、無機材料層の両者に腐食を起こさせることなく剥離することができるような剥離液の開発が望まれている。

【0008】上記ヒドロキシルアミン類を含むレジスト用剥離液組成物としては、例えば、 pK_a が7.5~13のアミン類、ヒドロキシルアミン類、水溶性有機溶媒、防食剤、および水を特定量配合したレジスト用剥離液組成物（特許第2911792号公報）、ヒドロキシルアミン類、水、特定のアミン類、特定の水溶性有機溶媒、および芳香族ヒドロキシ化合物を特定量配合したレジスト用剥離液組成物（特開平11-119444号公報）等が挙げられる。また、含窒素有機ヒドロキシ化合物と特定の芳香族ヒドロキシ化合物、さらにはここに所望によりトリアゾール化合物、水溶性有機溶媒を配合したポジ型ホトレジスト用剥離液（特開平7-120937号公報）も提案されている。これら各剥離液組成物は、ホトレジスト膜や変質膜の剥離性に優れるとともに、ヒドロキシルアミン類を用いた剥離液の問題点となっていた金属配線基板の腐食に対して優れた防食効果を有するものの、金属配線と、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等の無機材料層とが形成された基板への対応についての検討はなされていなかった。

【0009】したがって、特に液晶表示素子等に利用される SiO_2 基板を用いる分野においては、金属配線とポリシリコン膜等の無機材料層の両者を形成してなる基

板の防食性に優れるとともにホトレジスト層、変質膜の剥離性に優れる剥離液が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特に、金属配線とポリシリコン膜等の無機材料層の両者を形成してなる基板上に設けたホトレジスト層、変質膜の剥離性に特に優れるとともに、該基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液、およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(a) ヒドロキシルアミン類、(b) 芳香族ヒドロキシ化合物、(c) ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、(d) 25℃の水溶液における酸解離定数(pK_a)が7.5~13のアミン類、並びに(e) 水溶性有機溶媒および/または(f) 水、を含有してなるホトレジスト用剥離液に関する。

【0012】また本発明は、金属配線と無機材料層とが形成された基板上に設けられたホトレジストの剥離のための、上記ホトレジスト用剥離液の使用に関する。

【0013】また本発明は、(I) 基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、および(V) エッチング工程後のホトレジストパターンを、上記ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含むホトレジスト剥離方法に関する。

【0014】さらに本発明は、(I) 基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、および(VI) プラズマアッシング後のホトレジスト変質膜を、上記ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含むホトレジスト剥離方法に関する。

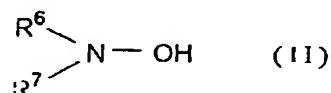
【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のホトレジスト用剥離液について詳述する。

【0016】(a) 成分としてのヒドロキシルアミン類は下記一般式(II)

【0017】

【化3】



(式中、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6の低級アルキル基を表す)で表される。

【0018】ここで上記炭素数1～6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基または2, 3-ジメチルブチル基等がそれぞれ例示される。R⁶、R⁷は同一であっても異なってもよい。

【0019】上記ヒドロキシルアミン類として、具体的にはヒドロキシルアミン(NH₂OH)、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。中でもヒドロキシルアミン(NH₂OH)、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が特に好ましく用いられる。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

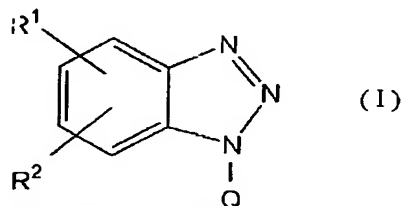
【0020】(b)成分としての芳香族ヒドロキシ化合物は、おもに防食効果を得るためのものであり、具体的にはフェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール(=1, 2-ジヒドロキシベンゼン)、tert-ブチルカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸等を挙げることができる。中でもピロカテコール、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、没食子酸が好適に用いられる。

(b)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0021】(c)成分としてのベンゾトリアゾールまたはその誘導体としては、下記一般式(1)

【0022】

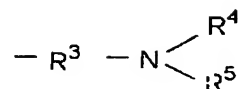
【化4】



〔式中、Qは水素原子、水酸基、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10の炭化水素基(ただし、その構造中にアミド結合、エステル結合を有していてもよい)、アリール基、または下記化5

【0023】

【化5】



(化5中、R³は炭素原子数1～6のアルキル基を示し; R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、または炭素原子数1～6のヒドロキシルアルキル基若しくはアルコキシルアルキル基を示す)で表される基を示し; R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10の炭化水素基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、シアノ基、ホルミル基、スルホニルアルキル基、またはスルホ基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0024】「炭化水素基」は、炭素原子と水素原子からなる有機基である。本発明において、上記基Q、R¹、R²の各定義中、炭化水素基としては、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、また飽和、不飽和結合を有していてもよく、さらに直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。置換炭化水素基としては、例えばヒドロキシルアルキル基、アルコキシルアルキル基等が例示される。

【0025】また、上記一般式(1)中、Qとしては特に上記化5で表される基のものが好ましい。中でも化5中、R⁴、R⁵として、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のヒドロキシルアルキル基若しくはアルコキシルアルキル基を選択するのが好ましい。なお、R⁴、R⁵の少なくともいずれか一方が炭素原子数1～6のアルキル基である場合、かかる組成のベンゾトリアゾールおよびその誘導体の物性は、水溶性に乏しくなるが、該化合物を溶解せしめる他成分が剥離液中に存在する場合、好ましく用いられる。

【0026】また、上記一般式(1)中、Qとして、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基(すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基)、炭素原子数1～3のヒドロキシルアルキル基、水酸基等も好ましく用いられる。

【0027】ベンゾトリアゾールおよびその誘導体としては、具体的には、例えばベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-フェニルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾール、1-ベンゾトリアゾールカルボン酸メチル、5-ベンゾトリアゾールカルボン酸、1-メトキシベンゾトリアゾール、1-(2, 2-ジヒドロキシエチル)-ベンゾトリアゾール、1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、あるいは「イルガメット」シリーズとしてチバ・スペシャリティー・ケミカルズより市販されている、2, 2'-{[(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノー

ル、2, 2' - { [(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノール、2, 2' - { [(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタン、または2, 2' - { [(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスプロパン等を挙げることができる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メトキシベンゾトリアゾール、1-(2, 2-ジヒドロキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-(1, 2-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、2, 2' - { [(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノール、および2, 2' - { [(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノール等が、金属配線とポリシリコン膜等の無機材料層の両者を形成した基板の防食効果、剥離性の効果などの点から好ましく用いられる。

【0028】(c)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0029】(d)成分としてのアミン類は、金属配線(例えば、Al、Al合金、等)と無機材料層(例えば、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜、等)とが形成された基板に対する防食効果の点から、25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のものをを用いる。このようなアミン類として、アルカノールアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、および環状アミン類の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0030】アルカノールアミン類としては、具体的にはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が例示される。

【0031】ポリアルキレンポリアミン類としては、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン等が例示される。

【0032】脂肪族アミン類としては、2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミ

ン、シクロヘキシルアミン等が例示される。

【0033】芳香族アミン類としては、ベンジルアミン、ジフェニルアミン等が例示される。

【0034】環状アミン類としては、ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシルエチルピペラジン等が挙げられる。

【0035】これらの中でも、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジン等が好ましく用いられる。

【0036】さらに、剥離処理の際に加熱する場合があるので、ホトレジスト用剥離液としたときに安全性等の点から引火点が30℃以上、特に50℃以上のものが好ましい。これらの点と、剥離液を継続使用した場合の液組成の安定性をも考慮すると、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等が特に好ましい。(d)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0037】本発明剥離液では、上記(a)~(d)成分に加えて、(e)成分としての水溶性有機溶媒および/または(f)成分としての水を含有する。

【0038】(e)成分の水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある有機溶媒であればよく、また上記

(a)、(b)、(c)、(d)成分を溶解させるものであれば任意に使用することができる。このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル(アルキルは炭素原子数1~6の低級アルキル基)等の多価アルコール類、およびその誘導体が挙

げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種が、より一層の剥離性能等の点から好ましく用いられる。中でも、ジメチルスルホキシドは基板に対する防食効果に特に優れる。(e)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0039】(f)成分としての水は、本発明剥離液中の他成分中に必然的に含まれているものであるが、さらに加えてその配合量を調整してもよい。

【0040】上記(a)～(d)成分、並びに(e)成分および/または(f)成分を含む本発明ホトレジスト剥離液中、各成分の配合量は以下のとおりである。

【0041】(a)成分の配合量の上限は30重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。また下限は2重量%が好ましく、特に5重量%が好ましい。

【0042】(b)成分の配合量の上限は20重量%が好ましく、特に15重量%が好ましい。また下限は0.5重量%が好ましく、特に1重量%が好ましい。

【0043】(c)成分の配合量の上限は20重量%が好ましく、特に15重量%が好ましい。また下限は0.01重量%が好ましく、特に0.1重量%が好ましい。

【0044】(d)成分の配合量の上限は80重量%が好ましく、特に70重量%が好ましい。また下限は2重量%が好ましく、特に5重量%が好ましい。上記配合量範囲内で、それぞれの固有の酸解離定数(pKa)値に応じて、最適な配合量を適宜、決定して用いるのが好ましい。

【0045】(e)成分の配合量の上限は80重量%が好ましく、特に70重量%が好ましい。また下限は15重量%が好ましく、特に25重量%が好ましい。

【0046】なお、(f)成分は残部を占める。

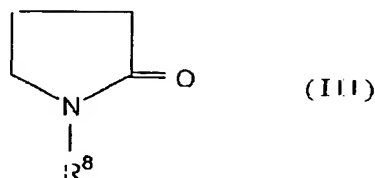
【0047】本発明では、(a)～(d)成分、並びに(e)成分および/または(f)成分を上記した配合割合範囲とすることにより、ホトレジスト剥離性、金属配線およびポリシリコン膜等の無機材料層に対する防食性のより一層優れた効果を奏することができる。

【0048】特にこの中でも、(b)成分、(c)成分の配合量を上記範囲内とすることにより、金属配線および無機材料層に対する腐食防止を、より一層効果的に達成し得る。

【0049】本発明剥離液は、上記(a)～(d)成分、並びに(e)成分および/または(f)成分に加えて、本剥離液の浸透性を向上させ、ホトレジスト膜に対する剥離性のより一層の向上のために、所望により下記一般式(III)

【0050】

【化6】



(式中、R⁸は炭素原子数6～20のアルキル基を示す)で表されるN-アルキル-2-ピロリドン、およびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を配合してもよい。

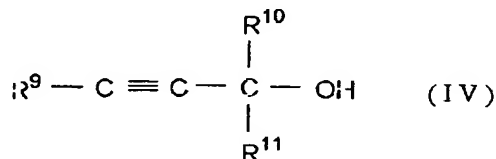
【0051】N-アルキル-2-ピロリドンおよびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。

【0052】上記一般式(III)で示されるN-アルキル-2-ピロリドンの具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」(以上、いずれもアイエスピー・ジャパン社製)として市販されており、好適に用いられる。

【0053】上記アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物において、該付加物を形成するアセチレンアルコールとしては、下記一般式(IV)

【0054】

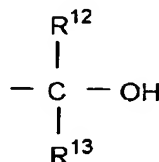
【化7】



(ただし、R⁹は水素原子または

【0055】

【化8】



を示し; R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³はそれぞれ独立に水素

原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基等が例示される。

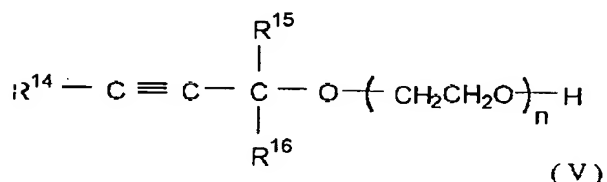
【0056】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

【0057】上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0058】本発明では、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として、下記一般式(V)

【0059】

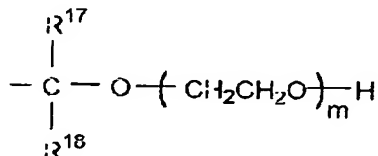
【化9】



(ただし、 R^{14} は水素原子または

【0060】

【化10】



を示し; R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0061】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc.製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等と

して市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3.5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8～4:6(重量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0062】本発明剥離液中、これら剥離液の浸透性を向上させるために添加し得る化合物の配合量は、上限が1重量%が好ましく、特に0.5重量%である。また下限は0.01重量%が好ましく、特に0.015重量%である。

【0063】本発明のホトレジスト用剥離液は、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】本発明のホトレジスト剥離方法は、リソグラフィ法により得られたホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、①ホトレジストパターンを剥離する場合と、②エッチング工程後のホトレジストパターンをプラズマアッシング処理し、該プラズマアッシング後の変質膜(ホトレジスト残渣)、金属デポジション等を剥離する場合とに分けられる。

【0065】前者のエッチング工程後のホトレジスト膜を剥離する場合の例として、(I)基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II)該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III)露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV)該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、および(V)エッチング工程後のホトレジストパターンを、上記本発明のホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0066】また、後者のプラズマアッシング処理後の

変質膜、金属デポジション等を剥離する場合の例として、(I) 基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、および(VI) プラズマアッシング後のホトレジスト変質膜を、上記本発明ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0067】本発明では、特に、金属配線と無機材料層とが形成された基板上に形成されたホトレジストの剥離において、ホトレジスト膜および変質膜の剥離性、基板の防食性のいずれにも優れるという特有の効果を有する。

【0068】金属配線としては、アルミニウム(AI)；アルミニウム-ケイ素(AI-Si)、アルミニウム-ケイ素-銅(AI-Si-Cu)等のアルミニウム合金(AI合金)；純チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；純銅(Cu)等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。

【0069】無機材料層としては、特に液晶素子製造の場合、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等の半導体材料からなる層が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。従来の剥離液では、ホトレジストの剥離性と、金属配線およびこれら無機材料からなる層を有する基板の防食性の両立が困難であったが、本発明ではこれら効果の両立を達成することができた。

【0070】上記後者の剥離方法においては、プラズマアッシング後、基板表面にホトレジスト残渣(ホトレジスト変質膜)や金属膜エッチング時に発生した金属デポジションが残渣物として付着、残存する。これら残渣物を本発明剥離液に接触させて、基板上の残渣物を剥離除去する。プラズマアッシングは本来、ホトレジストパターンを除去する方法であるが、プラズマアッシングによりホトレジストパターンが一部変質膜として残ることが多々あり、このような場合のホトレジスト変質膜の完全な除去に本発明は特に有効である。

【0071】ホトレジスト層の形成、露光、現像、およびエッチング処理は、いずれも慣用的な手段であり、特に限定されない。エッチングはウェットエッチング、ドライエッチングのいずれも用いられ得るが、本発明剥離液は、ウェットエッチング後のホトレジスト膜の剥離に特に好適に用いられ得る。特に液晶パネル素子等に用いられるガラス基板等においては、エッチング液(エッチャント)としては、リン酸、硝酸、酢酸等の酸性エッチング液が好ましく用いられる。

【0072】なお、上記(III)の現像工程、(V)または(VI)の剥離工程の後、慣用的に施されている純水や

低級アルコール等を用いたリンス処理および乾燥処理を施してもよい。

【0073】また、ホトレジストの種類によっては、化学増幅型ホトレジストに通常施されるポストエクスポージャベイクである露光後の加熱処理を行ってもよい。また、ホトレジストパターンを形成した後のポストベークを行ってもよい。

【0074】剥離処理は通常、浸漬法、シャワー法により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、10～20分間程度である。

【0075】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り重量%である。

【0076】(実施例1～8、比較例1～7) AI配線およびアモルファスシリコン膜が形成されたSiO₂基板上に、ポジ型ホトレジストであるTFR-890PM(東京応化工業(株)製)をスピナーで塗布し、110℃にて90秒間プリベークを施し、膜厚2.5μmのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層をマスクパターンを介して露光し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液にて現像し、ホトレジストパターンを形成した。次いで145℃で240秒間のポストベークを行った。

【0077】次に、上記の条件で形成したホトレジストパターンを有する基板をドライエッチング処理を行った。

【0078】次いでホトレジストパターンを酸素ガスによりプラズマアッシング処理したが、アッシング残渣(ホトレジスト変質膜)があった。

【0079】続いて上記処理済み基板に対し、表1に示す各組成の剥離液を用いて40℃で2分間ディップ法により、それぞれホトレジスト変質膜剥離処理を行った。剥離処理後の基板を純水で十分にリンス処理し、このときの変質膜の剥離性、AI配線の腐食の状態、およびアモルファスシリコン膜の腐食の状態をSEM(走査型電子顕微鏡)写真の観察により評価した。結果を表2に示す。

【0080】なお、変質膜の剥離性、AI配線およびアモルファスシリコン膜の腐食の状態は、それぞれ以下のように評価した。

【0081】[ホトレジスト変質膜の剥離性]

A: ホトレジスト変質膜の剥離残りが少ない

B: ホトレジスト変質膜の剥離残りがみられる

【0082】[AI配線、アモルファスシリコン膜の腐食の状態]

A: 腐食がみられない

B: 腐食がみられる

【0083】

【表1】

| | ホトレジスト剥離液の組成 (重量%) | | | | | | |
|----------|--------------------|--------------|----------------|---------------|----------------|-----------|-------------|
| | (a) 成分 | (b) 成分 | (c) 成分 | (d) 成分 | (e) 成分 | (f) 成分 | その他の 成分 |
| 実施例 1 | HA (10) | PCA (4.5) | BT-GL (0.5) | MEA (5) | BDG (60) | 水 (20) | — |
| 実施例 2 | HA (10) | PCA (4.5) | BT-IR (0.5) | AEE (5) | DMSO (60) | 水 (20) | — |
| 実施例 3 | HA (15) | PCA (5) | BT-GL (1) | MEA (64) | — | 水 (15) | — |
| 実施例 4 | HA (15) | PCA (5) | BT-IR (0.5) | AEE (64.5) | — | 水 (15) | — |
| 実施例 5 | HA (15) | PCA (5) | BT (0.5) | TEI (10) | DMSO (54.5) | 水 (15) | — |
| 実施例 6 | DEHA (10) | PCA (5) | BT (1) | MEA (64) | BDG (20) | — | — |
| 実施例 7 | HA (10) | PCA (5) | BT-GL (0.5) | MEA (5) | NMP (59) | 水 (20) | PI (0.5) |
| 実施例 8 | HA (15) | PCA (4.3) | BT-GL (0.5) | MEA (10) | NMP (55) | 水 (15) | AT (0.2) |
| 比較例 1 | HA (15) | PCA (5) | — | TEI (10) | DMSO (55) | 水 (15) | — |
| 比較例 2 | HA (15) | PCA (10) | — | MEA (30) | DMSO (30) | 水 (15) | — |
| 比較例 3 | HA (15) | PCA (5) | — | MEA (65) | — | 水 (15) | — |
| 比較例 4 | HA (15) | PCA (5) | — | AEE (65) | — | 水 (15) | — |
| 比較例 5 | HA (10) | PCA (5) | — | MEA (5) | BDG (60) | 水 (20) | — |
| 比較例 6 | — | PCA (5) | BT-GL (0.5) | MEA (9.5) | DMSO (60) | 水 (25) | — |
| 比較例 7 | HA (10) | — | BT-GL (0.5) | MEA (9.5) | DMSO (60) | 水 (20) | — |

【0084】なお、表1中、HAはヒドロキシルアミンを；DEHAはN，N-ジエチルヒドロキシルアミンを；MEAはモノエタノールアミン（25℃水溶液中の $pK_a=9.52$ ）を；AEEは2-（2-アミノエトキシ）エタノール（25℃水溶液中の $pK_a=9.42$ ）を；TETはトリエチレンテトラミン（25℃水溶液中の $pK_a=9.74$ ）を；BDGはジエチレングリコールモノブチルエーテルを；DMSOはジメチルスルホキシドを；NMPはN-メチル-2-ピロリドン；PCAはピロカテコールを；BT-GLは1-（1，2

ージヒドロキシプロピル）ベンゾトリアゾールを；BT-IRは2，2'-{〔（4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル）メチル〕イミノ}ビスエタノールを；BTはベンゾトリアゾールを；PIはピロリドン系活性剤（N-オクチル-2-ピロリドン）を；ATはアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物（「アセチレノールEL」：「アセチレノールEH」=3：7（混合重量比）の混合物）を、それぞれ示す。

【0085】

【表2】

| | アモルファスシリコン層の腐食の状態 | Al配線の腐食の状態 | ホトレジスト変質膜の剥離性 |
|-------|-------------------|------------|---------------|
| 実施例 1 | A | A | A |
| 実施例 2 | A | A | A |
| 実施例 3 | A | A | A |
| 実施例 4 | A | A | A |
| 実施例 5 | A | A | A |
| 実施例 6 | A | A | A |
| 実施例 7 | A | A | A |
| 実施例 8 | A | A | A |
| 比較例 1 | B | A | A |
| 比較例 2 | B | A | A |
| 比較例 3 | B | A | A |
| 比較例 4 | B | A | A |
| 比較例 5 | A | A | B |
| 比較例 6 | A | A | B |
| 比較例 7 | A | C | — |

【0086】表2の結果から明らかなように、実施例1～8では金属配線、無機材料層の両者の防食性に優れ、かつホトレジスト変質膜の剥離性に優れることが確認された。一方、比較例1～7のいずれにおいても、金属配線、無機材料層の両者の防食性並びにホトレジスト変質膜の剥離性に優れるという効果は得られなかった。

【0087】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、金属配線、無機材料層の両者を形成した基板の防食性に優れるとともに、ホトレジスト層および変質膜の剥離性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法が提供される。本発明は特に、液晶パネル素子の製造等に用いられる基板上に形成されたホトレジスト層、変質膜の剥離に好適に使用される。